

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-100217

(43)Date of publication of application : 04.04.2003

(51)Int.Cl.

H01J 11/02
H01J 61/067
H04N 5/66

(21)Application number : 2001-285423

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 19.09.2001

(72)Inventor : HIRAMOTO MASAYOSHI
KAWASHIMA YOSHIO
ADACHI HIDEAKI
DEGUCHI MASAHIRO
HASEGAWA KAZUYUKI
KODERA KOICHI
TONO HIDETAKA
UENOYAMA TAKESHI

(54) ELECTRODE MATERIAL AND PLASMA DISPLAY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electrode materials which are capable of realizing low power consumption and prolonging the service life by reducing discharge start voltages, and also provide a plasma display using it.

SOLUTION: In this plasma display panel, a first substrate, on which a plurality of pairs formed of pair of a first electrode and a second electrode disposed in strip form are formed and the pairs with one pair of electrodes are coated with dielectric, and a second substrate, on which a third electrodes are disposed in strip form, are arranged facing each other by disposing barrier ribs between the substrates. Here, the dielectric layer is shown by a composition formula AlX_n , where X is at least one kind chosen from among the group of Si, Sn, Pb, Be, Mg, Ca, O, and S.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-100217

(P2003-100217A)

(43) 公開日 平成15年4月4日(2003.4.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B 5 C 0 1 5
61/067		61/067	N 5 C 0 4 0
H 0 4 N 5/66	1 0 1	H 0 4 N 5/66	1 0 1 A 5 C 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2001-285423(P2001-285423)

(22) 出願日 平成13年9月19日(2001.9.19)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 平本 雅祥

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 川島 良男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極材料およびそれを用いたプラズマディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 放電を発生させる放電開始電圧の低下を図り、低消費電力化を可能とし、また製品寿命を長期化する方法を提供する。

【解決手段】 ストライプ状に配された第1の電極と第2の電極との電極対が複数対並設され、複数対の電極対が誘電体層で被覆されてなる第1の基板と、第3の電極がストライプ状に配された第2の基板とが、隔壁を介在させて対向された状態に配置してなるプラズマディスプレイパネルであって、誘電体層が組成式AlNXで表され、XがSi、Ge、Sn、Pb、Be、Mg、Ca、O、Sから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $AlNX$ で表され、前記 X がSi、Ge、Sn、Pb、Be、Mg、Ca、O、Sから選ばれた少なくとも一種である放電電極材料。

【請求項2】 組成式 $(Al_{1-a-b}M_d)_c(N_{1-c}A_e)$ (M は、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた少なくとも1種。Dは、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種。AはO、Sから選ばれた少なくとも1種。 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq a+b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 < a+b+c \leq 1$ 。) で表される放電電極材料。

【請求項3】 元素 M (M は、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた元素) または元素 A (A はO、Sから選ばれた元素) から選ばれた少なくとも1種の元素を含み、 n 型にドーピングされた放電電極材料。

【請求項4】 元素 D (D は、Be、Mg、Caから選ばれた元素) から選ばれた少なくとも1種の元素を含み、 P 型にドーピングされた放電電極材料。

【請求項5】 元素 M (M は、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた元素) または元素 A (A はO、Sから選ばれた元素) から選ばれた少なくとも1種の元素と、元素 D (D は、Be、Mg、Caから選ばれた元素) から選ばれた少なくとも1種の元素を同時に含むことを特徴とする放電電極材料。

【請求項6】 少なくとも AlN を母構造とする放電電極材料で、前記 Al の原子位置の少なくとも1部が Si、Ge、Sn、Pb、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種の元素で置換された放電電極材料。

【請求項7】 少なくとも AlN を母構造とする放電電極材料で、前記元素 N の少なくとも1部が、OまたはSから選ばれた少なくとも1種の元素で置換された放電電極材料。

【請求項8】 組成式 $(Al_{1-a-b}M_d)_c(N_{1-c}A_e)_\delta$ (M は、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた少なくとも1種。Dは、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種。AはO、Sから選ばれた少なくとも1種。 $0.3 < \delta < 0.5$ 。) で表される放電電極材料。

【請求項9】 基板上に形成され、少なくとも(002)面に優先配向していることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の放電電極材料。

【請求項10】 組成式 $MqOX$ で表され、前記 X がAl、Ga、Li、F、Cl、N、Pから選ばれた少なくとも一種である放電電極材料。

【請求項11】 組成式 $(Mq_{1-a-b}M_d)_c(O_{1-c-d}A_eZ_f)_\delta$ (M は、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた少なくとも1種。DはLi、AはF、Clから選ばれた少なくとも1種。ZはN、Pから選ばれた少なくとも1種。 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq a+b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0 < a+b+c+d \leq 1$) で表される放電電極材料。

【請求項12】 元素 M (M は、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた元素) または元素 A (A はF、Clから選ばれた元素) から選ばれた少なくとも1種の元素を含み、 n 型に

ドーピングされたことを特徴とする放電電極材料。

【請求項13】 元素 D (D はLi) または Z (Z はN、Pから選ばれた元素) から選ばれた少なくとも1種の元素を含み、 p 型にドーピングされたことを特徴とする放電電極材料。

【請求項14】 元素 M (M は、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた元素) または元素 A (A はF、Clから選ばれた元素) から選ばれた少なくとも1種の元素と、元素 D (D はLi) または Z (Z はN、Pから選ばれた元素) から選ばれた少なくとも1種の元素を同時に含むことを特徴とする放電電極材料。

【請求項15】 少なくとも MqO を母構造とする放電電極材料で、前記 Mq の原子位置の少なくとも1部が Al、Ga、Liから選ばれた少なくとも1種の元素で置換された放電電極材料。

【請求項16】 少なくとも MqO を母構造とする放電電極材料で、前記元素 O の少なくとも1部が、F、Cl、N、Pから選ばれた少なくとも1種の元素で置換された放電電極材料。

【請求項17】 組成式 $(Mq_{1-a-b}M_d)_c(O_{1-c-d}A_eZ_f)_\delta$ (M は、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた少なくとも1種。DはLi、AはF、Clから選ばれた少なくとも1種。ZはN、Pから選ばれた少なくとも1種。 $0.3 < \delta < 0.5$ 。) の範囲である放電電極材料。

【請求項18】 基板上に形成され、(111)あるいは(200)あるいは(220)いずれかの面の優先配向をとる請求項10～17のいずれかに記載の放電電極材料。

【請求項19】 基板上に形成され、且つ、前記基板面に垂直方向に組成変調構造を持つ請求項1～18のいずれかに記載の放電電極材料。

【請求項20】 基板上に形成され、且つ、柱状構造を持つ請求項1～19のいずれかに記載の放電電極材料。

【請求項21】 柱状構造を持つ結晶の幅が、50nm～300nmである請求項1～20のいずれかに記載の放電電極材料。

【請求項22】 柱状構造が基板面に対する傾きを α とすると、 $30^\circ < \alpha < 90^\circ$ の範囲である請求項1～21のいずれかに記載の放電電極材料。

【請求項23】 基板上に形成され、少なくとも0.1%以上2%以下の格子歪みを持つ請求項1～22のいずれかに記載の放電電極材料。

【請求項24】 ストライプ状に配された第1の電極と第2の電極との電極対が複数対並設され、前記複数対の電極対が誘電体層で被覆されてなる第1の基板と、第3の電極がストライプ状に配された第2の基板とが、隔壁を介在させて対向された状態に配置してなるプラズマディスプレイパネルであって、前記誘電体層が請求項1～23のいずれかに記載の放電電極材料で被覆されていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル

【請求項 25】 請求項 1～24 のいずれかに記載の放電電極材料の膜厚が 0.05 nm 以上 1000 nm 以下であることを特徴とするプラズマディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示デバイスなどに用いるプラズマディスプレイパネルに関し、特に、放電電圧、耐スパッタ性等の放電特性を改良するためのパネル構造に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のプラズマディスプレイパネルは、図 1 に示すような構成のものが一般的である。

【0003】このプラズマディスプレイパネルは、前面パネル PA1 と背面パネル PA2 とからなる。前面パネル PA1 は、前面ガラス基板 11 上に走査電極 12a、維持電極 12b が交互にストライプ状に形成され、さらにそれが誘電体ガラス層 13 及び保護層 14 により覆われて形成されたものである。

【0004】背面パネル PA2 は、背面ガラス基板 16 上に、ストライプ状にアドレス電極 17 が形成され、これを覆うように電極保護層 18 が形成され、更にアドレス電極 17 を挟むように電極保護層 18 上にストライプ状に隔壁 19 が形成され、更に隔壁 19 間に蛍光体層 20 が設けられて形成されたものである。そして、このような前面パネル PA1 と背面パネル PA2 とが貼り合わせられ、隔壁 19 で仕切られた空間 30 に放電ガスを封入することで放電空間が形成される。前記蛍光体層はカラー表示のために通常、赤、緑、青の 3 色の蛍光体層が順に配置されている。

【0005】そして、放電空間 30 内には例えばネオン及びキセノンを混合してなる放電ガスが通常、 0.67×10^4 Pa 程度の圧力で封入されている。

【0006】次に、前記プラズマディスプレイパネルの駆動方式について説明する。

【0007】図 2 は、前記プラズマディスプレイパネルの駆動回路の構成を示したブロック図である。

【0008】当該駆動回路は、アドレス電極駆動部 220 と、走査電極駆動部 230 と、維持電極駆動部 240 とから構成されている。

【0009】プラズマディスプレイパネルのアドレス電極 17 にアドレス電極駆動部 220 が接続され、走査電極 12a に走査電極駆動部 230 が接続され、維持電極 12b に維持電極駆動部 240 が接続されている。

【0010】一般に交流型のプラズマディスプレイパネルでは 1 フレームの映像を複数のサブフィールド (S.F.) に分割することによって階調表現をする方式が用いられている。そして、この方式ではセル中の気体の放電を制御するために 1 S.F. を更に 4 つの期間に分割する。この 4 つの期間について図 3 を使用して説明する。図 3 は、1 S.F. 中の駆動波形である。

【0011】この図 3 においてセットアップ期間 250 では放電が生じやすくするために PDP 内の全セルに均一的に壁電荷を蓄積させる。アドレス期間 260 では点灯させるセルの書き込み放電を行なう。サステイン期間 270 では前記アドレス期間 260 で書き込まれたセルを点灯させその点灯を維持させる。イレース期間 280 では壁電荷を消去させることによってセルの点灯を停止させる。

【0012】セットアップ期間 250 では走査電極 12a にアドレス電極 17 および維持電極 12b に比べ高い電圧を印加し、セル内の気体を放電させる。それによって発生した電荷はアドレス電極 17、走査電極 12a および維持電極 12b 間の電位差を打ち消すようにセルの壁面に蓄積されるので、走査電極 12a 付近の保護膜表面には負の電荷が壁電荷として蓄積され、またアドレス電極付近の蛍光体層表面および維持電極付近の保護膜表面には正の電荷が壁電荷として蓄積される。この壁電荷により走査電極-アドレス電極間、走査電極-維持電極間には所定の値の壁電位が生じる。

【0013】アドレス期間 260 ではセルを点灯させる場合には走査電極 12a にアドレス電極 17 および維持電極 12b に比べ低い電圧を印加させることにより、つまり走査電極-アドレス電極間には前記壁電位と同方向に電圧を印加させるとともに走査電極-維持電極間に壁電位と同方向に電圧を印加させることにより書き込み放電を生じさせる。これにより蛍光体層表面、保護層表面には負の電荷が蓄積され走査側電極付近の保護層表面には正の電荷が壁電荷として蓄積される。これにより維持-走査電極間には所定の値の壁電位が生じる。

【0014】サステイン期間 270 では走査電極 12a に維持電極 12b に比べ高い電圧を印加させることにより、つまり維持電極-走査電極間に前記壁電位と同方向に電圧を印加させることにより維持放電を生じさせる。これによりセル点灯を開始させることができる。そして、維持電極-走査電極交互に極性が入れ替わるようにパルスを印加することにより断続的にパルス発光させることができる。

【0015】イレース期間 280 では、幅の狭い消去パルスを維持電極 12b に印加することによって不完全な放電が発生し壁電荷が消滅するため消去が行われる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】ところで、先に述べたように従来、プラズマディスプレイパネルの誘電体保護層 14 は、本来の誘電体を保護する役目と同時に、前述したような AC 型のプラズマディスプレイパネルでは放電空間に直接晒されている箇所であり、事実上の電極としての働きも重要になってくる。現在ではこの誘電体保護層には酸化マグネシウム (MgO) が使われている。これは、上述の誘電体保護層としての必要条件である、

50 耐スパッタ性

電子放出特性

の2点において、他の材料と比較して良好であると考えられていたからである。

【0017】一方で、このMgOは吸湿性が非常に強いという特性もある。このため、MgO成膜後の保管状況如何では、MgO表面に大量のH₂O、CO₂等のガスが吸着してしまうこととなる。これらガスはパネル形成後の排気工程ではMgO表面および放電空間内から完全に除去されず、不純物ガスとして放電空間内に取り込まれたままになる。これはガスのMgOへの吸着状態、貼り合わせパネルによる狭空間でのコンダクタンス等の理由によるものと考えられる。

【0018】しかし、これらパネル内の不純物ガスの存在は放電状態に大きく悪影響を及ぼす。たとえばH₂Oの場合、これらはMgOと反応してMg(OH)₂に変化し、CO₂の場合、MgCO₃に変化するこれらが表面に存在することによって、保護膜としての電子放出能力が低下し、放電開始電圧が大きく上昇することになる。

【0019】また、これら不純物ガスが、点灯時のスパッタ作用により、放電ガス中に放出された場合、蛍光体の劣化を促進させることになり、製品としての寿命を短期化することの要因ともなる。

【0020】本発明は上記問題点を鑑みてなされた発明であって、MgOと同等かそれ以上の耐スパッタ性および電子放出特性を持ちながら、不純物ガスの影響をほとんど受けない誘電体保護層を備えたプラズマディスプレイパネル並びにその製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】このように考えると、PDP保護膜に必要な特性としては、先に述べた条件以外にも、

吸着ガス量が少ない

といった条件が必要になってくる。

【0022】そこで、発明者らはさまざまな検討の結果、誘電体保護層として窒化アルミニウム(AlN)を基本組成とした膜が非常に有効であることがわかった。AlNはMgOと比較して、電子親和力、バンドギャップなどが小さく、非常に電子放出能力に優れている。

【0023】また、AlNは吸湿性もほとんどなく、耐スパッタ性もMgOよりも優れている。

【0024】さらにこのAlNに、Al、N以外の元素がある一定量混入することによってさらに電子放出特性、耐スパッタ性が向上することがわかった。

【0025】また、誘電体保護層として酸化マグネシウム(MgO)を基本組成とし、酸化マグネシウム(MgO)にMg、O以外の元素がある一定量混入することによってさらに電子放出特性、耐スパッタ性が向上することがわかった。

【0026】以上の観点から発明者らは本発明に想到した。

【0027】つまり、本発明はストライプ状に配された第1の電極と第2の電極との電極対が複数対並設され、更に当該複数対の電極対が誘電体層で被覆されてなる第1の基板と、第3の電極がストライプ状に配された第2の基板とが、隔壁を介在させて対向された状態に配置してなるプラズマディスプレイパネルであって、前記誘電体層がAlNXで表され、前記XがSi、Ge、Sn、Pb、Be、Mg、Ca、O、Sから選ばれた少なくとも一種で被覆されていることを特徴とする。

【0028】またさらに、ここで前記AlNXが組成式、(Al_{1-x-y}M_xD_y)(N_{1-z}A_z)(Mは、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた少なくとも1種、Dは、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種、AはO、Sから選ばれた少なくとも1種)で表され、0≤a≤0.5、0≤b≤0.5、0≤a+b≤0.5、0≤c≤0.5、0<a+b+c≤1なる範囲であることを特徴とすることが望ましい。

【0029】また元素M(Mは、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた元素)または元素A(AはO、Sから選ばれた元素)から選ばれた少なくとも1種の元素を含み、n型にドーピングされていることを特徴とすることが望ましく、また元素D(Dは、Be、Mg、Caから選ばれた元素)から選ばれた少なくとも1種の元素を含み、P型にドーピングされていることを特徴とすることが望ましい。

【0030】また、元素M(Mは、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた元素)または元素A(AはO、Sから選ばれた元素)から選ばれた少なくとも1種の元素と、元素D(Dは、Be、Mg、Caから選ばれた元素)から選ばれた少なくとも1種の元素を同時に含むことを特徴とすることが望ましい。

【0031】また、少なくともAlNを母構造とする放電電極材料で、前記Alの原子位置の少なくとも1部がSi、Ge、Sn、Pb、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種の元素で置換されており、また前記元素Nの少なくとも1部が、OまたはSから選ばれた少なくとも1種の元素で置換されていることを特徴とすることが望ましい。

【0032】また組成式(Al_{1-x-y}M_xD_y)_{1-δ}(N_{1-z}A_z)_δ(Mは、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた少なくとも1種、Dは、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種、AはO、Sから選ばれた少なくとも1種)で表され、0.3<δ<0.5の範囲であることを特徴とすることが望ましい。

【0033】また、基板上に形成された前記AlNXまたは(Al_{1-x-y}M_xD_y)(N_{1-z}A_z)または(Al_{1-x-y}M_xD_y)_{1-δ}(N_{1-z}A_z)_δの結晶配向面が、少なくとも(002)面に優先配向することを特徴とすることが望ましい。

【0034】また、同様の効果を得る発明として、前記誘電体層がMgOXで表され、前記XがAl、Ga、Li、F、C、I、N、Pから選ばれた少なくとも一種であることを特徴

とすることが望ましい。

【0035】またさらに、ここで前記MgOXが組成式、 $(M_{a-...b}D_b)(O_{c-...d}A_cZ_d)$ (M は、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた少なくとも1種、 D はLi、AlはF、Clから選ばれた少なくとも1種、 Z はN、Pから選ばれた少なくとも1種)で表され、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq a+b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0 < a+b+c+d \leq 1$ 、なる範囲であることを特徴とすることが望ましい。

【0036】また、元素M (M は、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた元素)または元素A (A はF、Clから選ばれた元素)から選ばれた少なくとも1種の元素を含み、 n 型にドーピングされていることを特徴とすることが望ましく、また元素D (D はLi)またはZ (Z はN、Pから選ばれた元素)から選ばれた少なくとも1種の元素を含み、 p 型にドーピングされていることを特徴とすることが望ましい。

【0037】また、元素M (M は、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた元素)または元素A (A はF、Clから選ばれた元素)から選ばれた少なくとも1種の元素と、元素D (D はLi)またはZ (Z はN、Pから選ばれた元素)から選ばれた少なくとも1種の元素を同時に含むことを特徴とすることが望ましい。

【0038】また、少なくともMgOを母構造とする放電電極材料で、前記Mgの原子位置の少なくとも1部がAl、Ga、Liから選ばれた少なくとも1種の元素で置換されており、また前記元素Oの少なくとも1部が、F、Cl、N、Pから選ばれた少なくとも1種の元素で置換されていることを特徴とすることが望ましい。

【0039】また、組成式、 $(M_{a-...b}D_b)_{1-\delta}(O_{c-...d}A_cZ_d)_\delta$ (M は、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた少なくとも1種、 D はLi、AlはF、Clから選ばれた少なくとも1種、 Z はN、Pから選ばれた少なくとも1種)で表され、 $0.3 < \delta < 0.5$ の範囲であることを特徴とすることが望ましい。

【0040】また、基板上に形成された前記MgOXまたは $(M_{a-...b}D_b)(O_{c-...d}A_cZ_d)$ または $(M_{a-...b}D_b)_{1-\delta}(O_{c-...d}A_cZ_d)_\delta$ の結晶配向面が(111)あるいは(200)あるいは(220)いずれかの面の優先配向をとることを特徴とすることが望ましい。

【0041】また、前記AlNXまたは $(Al_{1-...b}M_bD_b)(N_{1-c}A_c)$ または $(Al_{1-...b}M_bD_b)_{1-\delta}(N_{1-c}A_c)_\delta$ またはMgOXまたは $(M_{a-...b}D_b)(O_{c-...d}A_cZ_d)$ または $(M_{a-...b}D_b)_{1-\delta}(O_{c-...d}A_cZ_d)_\delta$ が基板上に形成され、且つ、前記基板面に垂直方向に組成変調構造を持つことを特徴とすることが望ましい。

【0042】また、前記AlNXまたは $(Al_{1-...b}M_bD_b)(N_{1-c}A_c)$ または $(Al_{1-...b}M_bD_b)_{1-\delta}(N_{1-c}A_c)_\delta$ またはMgOXまたは $(M_{a-...b}D_b)(O_{c-...d}A_cZ_d)$ または $(M_{a-...b}D_b)_{1-\delta}(O_{c-...d}A_cZ_d)_\delta$ が基板

上に形成され、且つ、柱状構造を持つことを特徴とすることが望ましく、またさらに柱状構造を持つ結晶の幅が、50nm~3000nmであることを特徴とすることが望ましく、またさらに柱状構造が基板面に対する傾きを α とすると $30 < \alpha < 90$ 度の範囲であることを特徴とすることが望ましい。

【0043】また、前記AlNXまたは $(Al_{1-...b}M_bD_b)(N_{1-c}A_c)$ または $(Al_{1-...b}M_bD_b)_{1-\delta}(N_{1-c}A_c)_\delta$ またはMgOXまたは $(M_{a-...b}D_b)(O_{c-...d}A_cZ_d)$ または $(M_{a-...b}D_b)_{1-\delta}(O_{c-...d}A_cZ_d)_\delta$ が基板上に形成され、少なくとも0.1%以上2%以下の格子歪みを持つことを特徴とすることが望ましい。

【0044】また、前記AlNXまたは $(Al_{1-...b}M_bD_b)(N_{1-c}A_c)$ または $(Al_{1-...b}M_bD_b)_{1-\delta}(N_{1-c}A_c)_\delta$ またはMgOXまたは $(M_{a-...b}D_b)(O_{c-...d}A_cZ_d)$ または $(M_{a-...b}D_b)_{1-\delta}(O_{c-...d}A_cZ_d)_\delta$ の膜厚が0.05nm以上1000nm以下であることを特徴とすることが望ましい。

【0045】これにより、従来のMgOと比較して、誘電体保護層として電子放出特性、耐スパッタ性、不純物ガス吸着量の低減の面で非常に良好な膜が得られることになる。

【0046】

【発明の実施の形態】以下に本発明に係る実施の形態のAC型プラズマディスプレイパネルについて図面を参照としながら具体的に説明する。

【0047】(実施の形態)図1は、従来の交流面放電型プラズマディスプレイパネル1(以下、単にPDP1という。)の部分斜視図である。

【0048】前述したように、このPDP1は、各電極にパルス状の電圧を印加することで放電を放電空間30内で生じさせ、放電に伴って背面パネルPA2側で発生した各色の可視光を前面パネルPA1の主表面から透過させる交流面放電型のPDPである。

【0049】前面パネルPA1は、走査電極12aと維持電極12bとがストライプ状に複数対配(図では便宜上1対を記載してある)された前面ガラス基板11上に、表面11aを覆うように誘電体ガラス層13が形成されており、更に、この誘電体ガラス層13を覆うように保護層14が形成されたものである。

【0050】背面パネルPA2は、アドレス電極17が前記走査電極12aと維持電極12bと直交するようにストライプ状に配された背面ガラス基板16上に、当該アドレス電極17を覆うようにアドレス電極を保護するとともに可視光を前面パネル側に反射する作用を担う電極保護層18が形成されており、この電極保護層18上にアドレス電極17と同じ方向に向けて伸び、アドレス電極17を挟むように隔壁19が立設され、更に、当該隔壁19間に蛍光体層20が配されたものである。

【0051】上記構成のPDPの駆動は上記した図2に

示す駆動回路を用いて、図3に示す駆動波形に基づいて駆動される。なお、アドレス駆動部220には、アドレス電極17が接続され、走査電極駆動部230には、走査電極12aが、維持電極駆動部240には、維持電極12bが接続される。

【0052】本発明においては上記保護膜14の組成が異なる。

【0053】以下にそれぞれの実施例について詳細に説明する。

【0054】次に本発明の具体例を説明する。各組成の保護層としての評価には、放電開始点圧、耐スパッタ性を用いた。放電開始電圧はPDP1の走査電極12aと維持電極12bにおける面内放電に必要な電圧値をMgOと比較し、電圧値がMgOと同等、またはそれ以下で

ある場合を○、それ以外を×と示す。ここで放電開始電圧がMgOを100としたとき、各組成の保護層の放電開始電圧が120までを同等とした。また、耐スパッタ性には放電開始1000時間後の膜厚減少率をMgOの変化量を100としたときの値を示す。

【0055】（実施例1）以下に説明する実施例の形態例は保護層が組成式AlNXで表され、前記XがSi、Ge、Sn、Pb、Be、Mg、Ca、O、Sから選ばれた少なくとも一種である場合についてである。本発明の実施例の範囲にある保護層材料について表1、表2、表3、表4に示す。また、それらの放電開始電圧、膜厚減少率の変化量について示す。

【0056】

【表1】

表1(a)

試料番号							放電 開始	膜厚 減少
0	MgO						○	100
1	Al 0.56	Si 0.36	Be 0.08	N 0.93	O 0.07		○	90
2	Al 0.60	Si 0.06	Be 0.34	N 0.90	O 0.10		○	91
3	Al 0.29	Si 0.62	Be 0.09	N 0.92	O 0.08		×	90
4	Al 0.28	Si 0.05	Be 0.67	N 0.93	O 0.07		×	92
5	Al 0.33	Si 0.34	Be 0.33	N 0.93	O 0.07		×	94
6	Al 0.57	Si 0.35	Be 0.08	N 0.45	O 0.55		×	93
7	Al 0.34	Si 0.34	Be 0.32	N 0.55	O 0.45		×	95
8	Al 0.58	Si 0.35	Mg 0.07	N 0.92	O 0.08		○	91
9	Al 0.59	Si 0.08	Mg 0.35	N 0.92	O 0.08		○	91
10	Al 0.30	Si 0.62	Mg 0.08	N 0.92	O 0.08		×	92
11	Al 0.29	Si 0.05	Mg 0.66	N 0.94	O 0.06		×	94
12	Al 0.32	Si 0.34	Mg 0.34	N 0.93	O 0.07		×	93
13	Al 0.58	Si 0.34	Mg 0.08	N 0.44	O 0.56		×	95
14	Al 0.35	Si 0.33	Mg 0.32	N 0.55	O 0.45		×	95
15	Al 0.56	Si 0.36	Ca 0.08	N 0.94	O 0.06		○	91
16	Al 0.60	Si 0.06	Ca 0.34	N 0.94	O 0.06		○	92
17	Al 0.29	Si 0.63	Ca 0.08	N 0.94	O 0.08		×	90
18	Al 0.27	Si 0.05	Ca 0.68	N 0.93	O 0.07		×	93
19	Al 0.34	Si 0.34	Ca 0.32	N 0.94	O 0.06		×	93
20	Al 0.56	Si 0.35	Ca 0.09	N 0.46	O 0.54		×	94
21	Al 0.34	Si 0.35	Ca 0.31	N 0.59	O 0.41		×	96
22	Al 0.55	Ge 0.38	Be 0.09	N 0.93	O 0.07		○	90
23	Al 0.61	Ge 0.05	Be 0.34	N 0.93	O 0.07		○	89
24	Al 0.28	Ge 0.64	Be 0.08	N 0.93	O 0.07		×	91
25	Al 0.28	Ge 0.04	Be 0.68	N 0.94	O 0.06		×	92
26	Al 0.31	Ge 0.35	Be 0.34	N 0.93	O 0.07		×	93
27	Al 0.58	Ge 0.35	Be 0.07	N 0.45	O 0.55		×	92
28	Al 0.33	Ge 0.34	Be 0.33	N 0.58	O 0.42		×	93
29	Al 0.57	Ge 0.36	Mg 0.07	N 0.93	O 0.07		○	90
30	Al 0.61	Ge 0.05	Mg 0.34	N 0.93	O 0.07		○	90
31	Al 0.28	Ge 0.62	Mg 0.10	N 0.92	O 0.08		×	93
32	Al 0.28	Ge 0.06	Mg 0.66	N 0.93	O 0.07		×	91
33	Al 0.34	Ge 0.33	Mg 0.33	N 0.92	O 0.08		×	93
34	Al 0.60	Ge 0.33	Mg 0.07	N 0.43	O 0.57		×	94
35	Al 0.35	Ge 0.34	Mg 0.31	N 0.54	O 0.46		×	92
36	Al 0.63	Ge 0.32	Ca 0.05	N 0.93	O 0.07		○	89
37	Al 0.60	Ge 0.09	Ca 0.31	N 0.93	O 0.07		○	89
38	Al 0.27	Ge 0.64	Ca 0.09	N 0.94	O 0.06		×	90
39	Al 0.27	Ge 0.07	Ca 0.66	N 0.93	O 0.07		×	92
40	Al 0.33	Ge 0.34	Ca 0.33	N 0.93	O 0.07		×	93
41	Al 0.58	Ge 0.35	Ca 0.07	N 0.46	O 0.54		×	92
42	Al 0.35	Ge 0.34	Ca 0.31	N 0.58	O 0.42		×	92
43	Al 0.59	Sn 0.33	Be 0.08	N 0.93	O 0.07		○	93
44	Al 0.59	Sn 0.07	Be 0.34	N 0.93	O 0.07		○	93
45	Al 0.27	Sn 0.64	Be 0.09	N 0.93	O 0.07		×	94
46	Al 0.27	Sn 0.06	Be 0.67	N 0.93	O 0.07		×	92
47	Al 0.30	Sn 0.34	Be 0.36	N 0.93	O 0.07		×	96
48	Al 0.60	Sn 0.32	Be 0.08	N 0.41	O 0.59		×	92
49	Al 0.32	Sn 0.34	Be 0.34	N 0.60	O 0.40		×	91
50	Al 0.59	Sn 0.32	Mg 0.09	N 0.94	O 0.06		○	93

表1(b)

試料番号							放電 開始	膜厚 減少
51	Al 0.59	Sn 0.08	Mg 0.35	N 0.94	O 0.06		○	92
52	Al 0.30	Sn 0.62	Mg 0.08	N 0.95	O 0.05		×	91
53	Al 0.32	Sn 0.07	Mg 0.61	N 0.93	O 0.07		×	90
54	Al 0.36	Sn 0.31	Mg 0.33	N 0.93	O 0.07		×	94
55	Al 0.58	Sn 0.38	Mg 0.04	N 0.46	O 0.54		×	94
56	Al 0.34	Sn 0.34	Mg 0.32	N 0.56	O 0.44		×	95
57	Al 0.57	Sn 0.35	Ca 0.08	N 0.96	O 0.04		○	91
58	Al 0.62	Sn 0.03	Ca 0.35	N 0.96	O 0.04		○	90
59	Al 0.32	Sn 0.59	Ca 0.09	N 0.96	O 0.04		×	92
60	Al 0.27	Sn 0.06	Ca 0.67	N 0.95	O 0.05		×	94
61	Al 0.34	Sn 0.35	Ca 0.31	N 0.96	O 0.04		×	94
62	Al 0.59	Sn 0.37	Ca 0.04	N 0.42	O 0.58		×	93
63	Al 0.35	Sn 0.33	Ca 0.32	N 0.55	O 0.45		×	92
64	Al 0.56	Pb 0.36	Be 0.08	N 0.93	O 0.07		○	90
65	Al 0.58	Pb 0.07	Be 0.35	N 0.93	O 0.07		○	90
66	Al 0.31	Pb 0.62	Be 0.07	N 0.93	O 0.07		×	93
67	Al 0.29	Pb 0.05	Be 0.66	N 0.94	O 0.06		×	92
68	Al 0.32	Pb 0.34	Be 0.34	N 0.95	O 0.05		×	91
69	Al 0.62	Pb 0.35	Be 0.03	N 0.40	O 0.60		×	92
70	Al 0.34	Pb 0.33	Be 0.33	N 0.58	O 0.42		×	93
71	Al 0.61	Pb 0.32	Mg 0.07	N 0.95	O 0.05		○	91
72	Al 0.63	Pb 0.06	Mg 0.31	N 0.95	O 0.05		○	92
73	Al 0.29	Pb 0.65	Mg 0.06	N 0.93	O 0.07		×	91
74	Al 0.31	Pb 0.03	Mg 0.66	N 0.94	O 0.06		×	90
75	Al 0.34	Pb 0.34	Mg 0.32	N 0.96	O 0.04		×	92
76	Al 0.60	Pb 0.33	Mg 0.07	N 0.42	O 0.58		×	93
77	Al 0.33	Pb 0.34	Mg 0.33	N 0.56	O 0.44		×	94
78	Al 0.60	Pb 0.34	Ca 0.06	N 0.96	O 0.04		○	91
79	Al 0.59	Pb 0.07	Ca 0.34	N 0.96	O 0.04		○	92
80	Al 0.32	Pb 0.64	Ca 0.04	N 0.94	O 0.06		×	91
81	Al 0.30	Pb 0.03	Ca 0.67	N 0.94	O 0.06		×	93
82	Al 0.33	Pb 0.34	Ca 0.33	N 0.93	O 0.07		×	92
83	Al 0.60	Pb 0.36	Ca 0.04	N 0.43	O 0.57		×	91
84	Al 0.34	Pb 0.34	Ca 0.32	N 0.55	O 0.45		×	92
85	Al 0.60	Si 0.33	Be 0.07	N 0.95	S 0.05		○	91
86	Al 0.60	Si 0.06	Be 0.34	N 0.95	S 0.05		○	92
87	Al 0.33	Si 0.62	Be 0.05	N 0.97	S 0.03		×	93
88	Al 0.24	Si 0.09	Be 0.67	N 0.96	S 0.04		×	92
89	Al 0.45	Si 0.33	Be 0.22	N 0.96	S 0.04		×	91
90	Al 0.62	Si 0.31	Be 0.07	N 0.41	S 0.59		×	92
91	Al 0.35	Si 0.33	Be 0.32	N 0.54	S 0.46		×	95
92	Al 0.63	Si 0.30	Mg 0.07	N 0.96	S 0.04		○	91
93	Al 0.56	Si 0.08	Mg 0.36	N 0.96	S 0.04		○	92
94	Al 0.30	Si 0.64	Mg 0.06	N 0.96	S 0.04		×	93
95	Al 0.27	Si 0.07	Mg 0.66	N 0.96	S 0.04		×	91
96	Al 0.33	Si 0.33	Mg 0.34	N 0.97	S 0.03		×	92
97	Al 0.61	Si 0.36	Mg 0.03	N 0.43	S 0.57		×	94
98	Al 0.32	Si 0.34	Mg 0.34	N 0.55	S 0.45		×	95
99	Al 0.63	Si 0.34	Ca 0.03	N 0.95	S 0.05		○	91
100	Al 0.61	Si 0.06	Ca 0.33	N 0.95	S 0.05		○	92

表1(c)

試料番号		放電 開始	膜厚 減少
101	Al 0.27 Si 0.63 Ca 0.10 N 0.96 S 0.04	×	93
102	Al 0.25 Si 0.07 Ca 0.68 N 0.95 S 0.05	×	94
103	Al 0.36 Si 0.33 Ca 0.31 N 0.96 S 0.04	×	92
104	Al 0.60 Si 0.36 Ca 0.04 N 0.43 S 0.57	×	93
105	Al 0.36 Si 0.32 Ca 0.32 N 0.55 S 0.45	×	94
106	Al 0.60 Ge 0.36 Be 0.04 N 0.97 S 0.03	○	90
107	Al 0.60 Ge 0.06 Be 0.34 N 0.97 S 0.03	○	92
108	Al 0.28 Ge 0.63 Be 0.09 N 0.96 S 0.04	×	91
109	Al 0.29 Ge 0.04 Be 0.67 N 0.95 S 0.05	×	93
110	Al 0.27 Ge 0.34 Be 0.39 N 0.95 S 0.05	×	92
111	Al 0.62 Ge 0.31 Be 0.07 N 0.42 S 0.58	×	92
112	Al 0.34 Ge 0.35 Be 0.31 N 0.56 S 0.44	×	93
113	Al 0.59 Ge 0.37 Mg 0.04 N 0.95 S 0.05	○	91
114	Al 0.58 Ge 0.06 Mg 0.36 N 0.95 S 0.05	○	93
115	Al 0.22 Ge 0.69 Mg 0.09 N 0.96 S 0.04	×	92
116	Al 0.30 Ge 0.06 Mg 0.64 N 0.96 S 0.04	×	92
117	Al 0.33 Ge 0.34 Mg 0.33 N 0.95 S 0.05	×	93
118	Al 0.60 Ge 0.36 Mg 0.04 N 0.42 S 0.58	×	91
119	Al 0.31 Ge 0.36 Mg 0.33 N 0.51 S 0.49	×	92
120	Al 0.59 Ge 0.34 Ca 0.07 N 0.95 S 0.05	○	93
121	Al 0.61 Ge 0.08 Ca 0.31 N 0.95 S 0.05	○	92
122	Al 0.27 Ge 0.64 Ca 0.09 N 0.97 S 0.03	×	91
123	Al 0.28 Ge 0.06 Ca 0.66 N 0.96 S 0.04	×	93
124	Al 0.33 Ge 0.34 Ca 0.33 N 0.96 S 0.04	×	92
125	Al 0.61 Ge 0.34 Ca 0.05 N 0.45 S 0.55	×	91
126	Al 0.33 Ge 0.35 Ca 0.32 N 0.57 S 0.43	×	93
127	Al 0.59 Sn 0.34 Be 0.07 N 0.95 S 0.05	○	93
128	Al 0.58 Sn 0.05 Be 0.37 N 0.95 S 0.05	○	92
129	Al 0.27 Sn 0.66 Be 0.07 N 0.95 S 0.05	×	91
130	Al 0.27 Sn 0.06 Be 0.67 N 0.95 S 0.05	×	93
131	Al 0.33 Sn 0.35 Be 0.32 N 0.97 S 0.03	×	94
132	Al 0.62 Sn 0.31 Be 0.07 N 0.39 S 0.61	×	95
133	Al 0.31 Sn 0.35 Be 0.34 N 0.63 S 0.37	×	95
134	Al 0.57 Sn 0.34 Mg 0.09 N 0.97 S 0.03	○	95
135	Al 0.59 Sn 0.06 Mg 0.35 N 0.97 S 0.03	○	94
136	Al 0.30 Sn 0.63 Mg 0.07 N 0.97 S 0.03	×	92
137	Al 0.30 Sn 0.04 Mg 0.66 N 0.96 S 0.04	×	93
138	Al 0.35 Sn 0.33 Mg 0.32 N 0.96 S 0.04	×	94
139	Al 0.60 Sn 0.33 Mg 0.07 N 0.41 S 0.59	×	91
140	Al 0.37 Sn 0.33 Mg 0.30 N 0.54 S 0.46	×	92
141	Al 0.56 Sn 0.37 Ca 0.07 N 0.97 S 0.03	○	92
142	Al 0.62 Sn 0.05 Ca 0.33 N 0.97 S 0.03	○	93
143	Al 0.23 Sn 0.67 Ca 0.10 N 0.97 S 0.03	×	91
144	Al 0.29 Sn 0.05 Ca 0.66 N 0.95 S 0.05	×	92
145	Al 0.28 Sn 0.38 Ca 0.34 N 0.96 S 0.04	×	93
146	Al 0.61 Sn 0.33 Ca 0.06 N 0.42 S 0.58	×	91
147	Al 0.33 Sn 0.34 Ca 0.33 N 0.55 S 0.45	×	92
148	Al 0.59 Pb 0.32 Be 0.09 N 0.95 S 0.05	○	93
149	Al 0.61 Pb 0.06 Be 0.33 N 0.95 S 0.05	○	94
150	Al 0.28 Pb 0.65 Be 0.07 N 0.97 S 0.03	×	92

表1(d)

試料番号		放電 開始	膜厚 減少
151	Al 0.26 Pb 0.08 Be 0.86 N 0.95 S 0.05	×	93
152	Al 0.33 Pb 0.33 Be 0.34 N 0.96 S 0.04	×	94
153	Al 0.62 Pb 0.30 Be 0.08 N 0.39 S 0.61	×	92
154	Al 0.34 Pb 0.33 Be 0.33 N 0.57 S 0.43	×	92
155	Al 0.59 Pb 0.37 Mg 0.04 N 0.95 S 0.05	○	91
156	Al 0.60 Pb 0.06 Mg 0.34 N 0.95 S 0.05	○	92
157	Al 0.27 Pb 0.65 Mg 0.08 N 0.95 S 0.05	×	93
158	Al 0.27 Pb 0.05 Mg 0.68 N 0.96 S 0.04	×	93
159	Al 0.34 Pb 0.34 Mg 0.32 N 0.97 S 0.03	×	91
160	Al 0.60 Pb 0.36 Mg 0.04 N 0.41 S 0.59	×	92
161	Al 0.33 Pb 0.34 Mg 0.33 N 0.54 S 0.46	×	94
162	Al 0.56 Pb 0.36 Ca 0.08 N 0.96 S 0.04	○	92
163	Al 0.61 Pb 0.06 Ca 0.33 N 0.96 S 0.04	○	92
164	Al 0.27 Pb 0.64 Ca 0.09 N 0.96 S 0.04	×	93
165	Al 0.27 Pb 0.06 Ca 0.67 N 0.96 S 0.04	×	91
166	Al 0.33 Pb 0.34 Ca 0.33 N 0.95 S 0.05	×	95
167	Al 0.63 Pb 0.33 Ca 0.04 N 0.41 S 0.59	×	94
168	Al 0.32 Pb 0.34 Ca 0.34 N 0.60 S 0.40	×	92

【0060】

* * 【表5】

表2

169	Al N 0.96 O 0.04	○	92
170	Al 0.90 Si 0.10 N	○	91
171	Al 0.91 Ge 0.09 N	○	92
172	Al 0.92 Sn 0.08 N	○	93
173	Al 0.91 Pb 0.09 N	○	92
174	Al 0.89 Si 0.11 N 0.98 O 0.02	○	91
175	Al 0.91 Ge 0.09 N 0.98 O 0.02	○	92
176	Al 0.92 Sn 0.08 N 0.99 O 0.01	○	92
177	Al 0.92 Pb 0.08 N 0.99 O 0.01	○	91
178	Al 0.90 Si 0.05 Ge 0.05 N	○	90
179	Al 0.92 Si 0.04 Sn 0.04 N	○	91
180	Al 0.91 Si 0.05 Pb 0.04 N	○	92
181	Al 0.91 Ge 0.05 Sn 0.04 N	○	92
182	Al 0.91 Si 0.05 Ge 0.04 N 0.95 O 0.05	○	93
183	Al 0.92 Si 0.04 Sn 0.04 N 0.96 O 0.04	○	91
184	Al 0.92 Si 0.05 Pb 0.03 N 0.96 O 0.04	○	92
185	Al 0.91 Ge 0.05 Sn 0.04 N 0.97 O 0.03	○	91

【0061】

※ ※ 【表6】

表3

186	Al 0.92 Be 0.08 N	○	94
187	Al 0.91 Mg 0.09 N	○	91
188	Al 0.90 Ca 0.10 N	○	92
189	Al 0.80 Be 0.11 Mg 0.09 N	○	92
190	Al 0.81 Mg 0.09 Ca 0.10 N	○	92

【0062】

★ ★ 【表7】

表4

191	AlSi Mg 0.54 N 0.46	○	91
192	AlSi Ca 0.52 N 0.48	○	91
193	AlGe Ca 0.55 N 0.45	○	92
194	AlSi Mg 0.60 NO 0.40	○	90
195	AlSi Ca 0.59 NO 0.41	○	93
196	AlGe Ca 0.80 NO 0.40	○	91
197	AlSi Mg 0.62 NS 0.38	○	92
198	Al Mg 0.60 NO 0.40	○	90
199	Al Ca 0.59 NO 0.41	○	93

【0063】表1、表2、表3、表4によれば従来の保護層であるMgOと比較して、本発明の実施例の範囲である材料の保護層では、膜厚減少率がMgOと比較すると約90%であり、耐スパッタ性の向上が見られる。—

方放電開始電圧についても従来のMgO保護層と比べ同等もしくはそれ以下であり、特性は良好である。

【0064】組成式、 $(Al_{1-x-y}Mg_xDy)(N_{1-z}A_z)(M$
は、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた少なくとも1種、D

は、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種、AlはO、Sから選ばれた少なくとも1種)で表1、表2、表3、表4よりMが(Mは、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた少なくとも1種)0.03~0.11の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好であり、また0.30~0.38の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。表1、表2、表3、表4以外の組成においても0.00~0.50の範囲では同様の結果が得られ、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。しかし、0.52以上では特性の向上は見られない。

【0065】また、表1、表2、表3、表4よりDが(Dは、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種)0.03~0.11の範囲であるときは特に良好であり、また0.30~0.41の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。表1、表2、表3、表4以外の組成においても0.00~0.50の範囲では同様の結果が得られ、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。しかし、0.61以上では特性の向上は見られない。

【0066】また、表1、表2、表3、表4よりM(Mは、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた少なくとも1種)とD(Dは、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種)をあわせた合計量が0.37~0.45の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。表1、表2、表3、表4以外の組成においても0.00~0.50の範囲では同様の結果が得られ、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。しかし、0.55以上では特性の向上は見られない。

【0067】また、表1、表2、表3、表4よりAが(AはO、Sから選ばれた少なくとも1種)0.03~0.10の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。表1、表2、表3、表4以外の組成においても0.00~0.50の範囲では同様の結果が得られ、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。しかし、0.54以上では特性の向上は見られない。

【0068】また、表1、表2、表3、表4よりM(Mは、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた少なくとも1種)とD(Dは、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種)とA(AはO、Sから選ばれた少なくとも1種)をあわせた合計量が0.41~0.52の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。表1、表2、表3、表4以外の組成においても0.00~1.00の範囲では同様の結果が得られ、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。しかし、1.00以上では特性の向上は見られない。

【0069】よって組成式、 $(A_{1-x}M_xD_y)(N_{1-x}A_x)$ (Mは、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた少なくとも1種、Dは、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種、A

はO、Sから選ばれた少なくとも1種)で、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq a+b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 < a+b+c \leq 1$ なる範囲である場合、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好であることがわかる。

【0070】本発明の実施例では上記の試料の作成には合金ターゲット、粉末ターゲット、を用いたスパッタリング法によっておこなったが、この手法に限らず、上記組成のターゲットを用いたスパッタリング法や、同様に上記組成の蒸着源を用いた電子ビーム蒸着法でも同様の効果が得られる。

【0071】(実施例2)以下に示す実施例では保護層が元素M(Mは、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた元素)または元素A(AはO、Sから選ばれた元素)から選ばれた少なくとも1種の元素を含み、n型にドーピングされた場合についてである。各組成の抵抗値の温度特性から、抵抗値が $10^8 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であり半導体的振る舞いを示すことより、用いた元素の荷数より判断して、n型にドーピングされた材料であるとした。本発明の実施例の範囲にある保護層材料について表2に示す。また、それらの放電開始電圧、膜厚減少率の変化量について示す。

【0072】表2によれば実施例1同様、従来の保護層組成であるMgOよりも、本発明の実施例の範囲である材料の保護層では、放電開始電圧が特に良好であることがわかる。一方、耐スパッタ性についても同様に従来のMgO保護層よりも良好である。

【0073】本発明の実施例では上記の試料の作成には合金ターゲット、粉末ターゲット、を用いたスパッタリング法によっておこなったが、この手法に限らず、上記組成のターゲットを用いたスパッタリング法や、同様に上記組成の蒸着源を用いた電子ビーム蒸着法でも同様の効果が得られる。

【0074】(実施例3)以下に示す実施例では保護層が元素D(Dは、Be、Mg、Caから選ばれた元素)から選ばれた少なくとも1種の元素を含み、P型にドーピングされた場合についてである。各組成の抵抗値の温度特性から、抵抗値が $10^8 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であり半導体的振る舞いを示すことより、用いた元素の荷数より判断して、p型にドーピングされた材料であるとした。本発明の実施例の範囲にある保護層材料について表3に示す。また、それらの放電開始電圧、膜厚減少率の変化量について示す。

【0075】表3によれば実施例1、実施例2同様、従来の保護層組成であるMgOよりも、本発明の実施例の範囲である材料の保護層では、放電開始電圧が特に良好であることがわかる。一方、耐スパッタ性についても同様に従来のMgO保護層よりも良好である。

【0076】本発明の実施例では上記の試料の作成には合金ターゲット、粉末ターゲット、を用いたスパッタリング法によっておこなったが、この手法に限らず、上記組成のターゲットを用いたスパッタリング法や、同様に

10

20

30

40

50

上記組成の蒸着源を用いた電子ビーム蒸着法でも同様の効果が得られる。

【0077】（実施例4）以下に示す実施例では保護層が元素M（Mは、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた元素）または元素A（AはO、Sから選ばれた元素）から選ばれた少なくとも1種の元素と、元素D（Dは、Be、Mg、Caから選ばれた元素）から選ばれた少なくとも1種の元素を同時に含み、また、組成式 $(Al_{1-x-y}M_xD_y)_{1-\delta}(N_{1-z}A_z)_\delta$ （Mは、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた少なくとも1種、Dは、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種、AはO、Sから選ばれた少なくとも1種）で、 $0.3 < \delta < 0.5$ の範囲である場合についてである。

【0078】表4によれば実施例1、実施例2、実施例3同様、従来の保護層組成であるMgOよりも、本発明の実施例の範囲である材料の保護層では、放電開始電圧が特に良好であることがわかる。一方、耐スパッタ性に

についても同様に従来のMgO保護層よりも良好である。

【0079】本発明の実施例では上記の試料の作成には合金ターゲット、粉末ターゲット、を用いたスパッタリング法によっておこなったが、この手法に限らず、上記組成のターゲットを用いたスパッタリング法や、同様に上記組成の蒸着源を用いた電子ビーム蒸着法でも同様の効果が得られる。

【0080】（実施例5）以下に説明する実施例の形態例は保護層が組成式 $MqOX$ で表され、前記XがAl、Ga、Li、F、Cl、N、Pから選ばれた少なくとも一種である場合についてである。本発明の実施例の範囲にある保護層材料について表5、表6、表7、表8に示す。また、それらの放電開始電圧、膜厚減少率の変化量について示す。

【0081】

【表8】

表5(a)

試料番号									放電 開始	膜厚 減少
	MgO								○	100
200	Mg 0.58	Al 0.35	Li 0.07	O 0.97	F 0.01	N 0.02			○	95
201	Mg 0.59	Al 0.06	Li 0.35	O 0.96	F 0.02	N 0.02			○	96
202	Mg 0.30	Al 0.62	Li 0.08	O 0.98	F 0.01	N 0.01		x		94
203	Mg 0.28	Al 0.05	Li 0.66	O 0.95	F 0.03	N 0.02		x		95
204	Mg 0.32	Al 0.34	Li 0.34	O 0.95	F 0.03	N 0.02		x		96
205	Mg 0.58	Al 0.34	Li 0.08	O 0.43	F 0.56	N 0.01		x		94
206	Mg 0.60	Al 0.32	Li 0.08	O 0.41	F 0.02	N 0.57		x		95
207	Mg 0.35	Al 0.33	Li 0.32	O 0.52	F 0.02	N 0.46		x		96
208	Mg 0.60	Al 0.33	Li 0.07	O 0.98	F 0.01	P 0.01		○		95
209	Mg 0.59	Al 0.06	Li 0.35	O 0.97	F 0.02	P 0.01		○		94
210	Mg 0.31	Al 0.61	Li 0.08	O 0.98	F 0.01	P 0.01		x		95
211	Mg 0.30	Al 0.05	Li 0.65	O 0.97	F 0.02	P 0.01		x		96
212	Mg 0.33	Al 0.34	Li 0.33	O 0.97	F 0.02	P 0.01		x		94
213	Mg 0.59	Al 0.33	Li 0.08	O 0.43	F 0.56	P 0.01		x		95
214	Mg 0.62	Al 0.30	Li 0.08	O 0.41	F 0.02	P 0.57		x		94
215	Mg 0.36	Al 0.32	Li 0.32	O 0.52	F 0.03	P 0.45		x		94
216	Mg 0.60	Al 0.34	Li 0.06	O 0.97	Cl 0.01	N 0.02		○		94
217	Mg 0.64	Al 0.06	Li 0.30	O 0.97	Cl 0.01	N 0.02		○		95
218	Mg 0.29	Al 0.63	Li 0.08	O 0.98	Cl 0.01	N 0.01		x		96
219	Mg 0.29	Al 0.04	Li 0.67	O 0.97	Cl 0.01	N 0.02		x		97
220	Mg 0.39	Al 0.31	Li 0.30	O 0.97	Cl 0.01	N 0.02		x		95
221	Mg 0.62	Al 0.30	Li 0.08	O 0.47	Cl 0.52	N 0.01		x		94
222	Mg 0.61	Al 0.31	Li 0.08	O 0.41	Cl 0.02	N 0.57		x		96
223	Mg 0.34	Al 0.34	Li 0.32	O 0.59	Cl 0.40	N 0.01		x		94
224	Mg 0.60	Al 0.33	Li 0.07	O 0.98	Cl 0.01	P 0.01		○		96
225	Mg 0.63	Al 0.06	Li 0.31	O 0.98	Cl 0.01	P 0.01		○		95
226	Mg 0.29	Al 0.63	Li 0.08	O 0.98	Cl 0.01	P 0.01		x		94
227	Mg 0.28	Al 0.05	Li 0.67	O 0.98	Cl 0.01	P 0.01		x		95
228	Mg 0.36	Al 0.32	Li 0.32	O 0.97	Cl 0.01	P 0.02		x		96
229	Mg 0.63	Al 0.29	Li 0.08	O 0.43	Cl 0.56	P 0.01		x		95
230	Mg 0.62	Al 0.30	Li 0.08	O 0.45	Cl 0.02	P 0.53		x		95
231	Mg 0.35	Al 0.33	Li 0.32	O 0.57	Cl 0.42	P 0.01		x		96
232	Mg 0.62	Ga 0.32	Li 0.06	O 0.97	F 0.01	N 0.02		○		94
233	Mg 0.60	Ga 0.08	Li 0.32	O 0.96	F 0.02	N 0.02		○		93
234	Mg 0.34	Ga 0.59	Li 0.07	O 0.98	F 0.01	N 0.01		x		95
235	Mg 0.33	Ga 0.06	Li 0.61	O 0.96	F 0.02	N 0.02		x		94
236	Mg 0.36	Ga 0.33	Li 0.31	O 0.96	F 0.02	N 0.02		x		97
237	Mg 0.60	Ga 0.33	Li 0.07	O 0.44	F 0.54	N 0.02		x		95
238	Mg 0.61	Ga 0.34	Li 0.05	O 0.42	F 0.02	N 0.56		x		95
239	Mg 0.33	Ga 0.34	Li 0.33	O 0.58	F 0.02	N 0.40		x		96
240	Mg 0.61	Ga 0.33	Li 0.06	O 0.98	F 0.01	P 0.01		○		94
241	Mg 0.64	Ga 0.06	Li 0.30	O 0.96	F 0.02	P 0.02		○		96
242	Mg 0.34	Ga 0.58	Li 0.08	O 0.98	F 0.01	P 0.01		x		95
243	Mg 0.31	Ga 0.07	Li 0.62	O 0.97	F 0.02	P 0.01		x		97
244	Mg 0.34	Ga 0.34	Li 0.32	O 0.96	F 0.02	P 0.02		x		95
245	Mg 0.60	Ga 0.32	Li 0.08	O 0.43	F 0.56	P 0.01		x		96
246	Mg 0.62	Ga 0.33	Li 0.05	O 0.41	F 0.02	P 0.57		x		95
247	Mg 0.36	Ga 0.33	Li 0.31	O 0.56	F 0.03	P 0.41		x		96
248	Mg 0.58	Ga 0.34	Li 0.08	O 0.97	Cl 0.01	N 0.02		○		96
249	Mg 0.60	Ga 0.06	Li 0.34	O 0.97	Cl 0.01	N 0.02		○		95

表5(b)

試料番号									放電 開始	膜厚 減少
250	Mg 0.33	Ga 0.59	Li 0.08	O 0.98	Cl 0.01	N 0.01			×	96
251	Mg 0.30	Ga 0.06	Li 0.64	O 0.97	Cl 0.01	N 0.02			×	94
252	Mg 0.33	Ga 0.34	Li 0.33	O 0.97	Cl 0.01	N 0.02			×	96
253	Mg 0.59	Ga 0.34	Li 0.07	O 0.47	Cl 0.52	N 0.01			×	96
254	Mg 0.56	Ga 0.35	Li 0.09	O 0.42	Cl 0.02	N 0.56			×	95
255	Mg 0.33	Ga 0.33	Li 0.34	O 0.52	Cl 0.06	N 0.42			×	94
256	Mg 0.59	Ga 0.35	Li 0.06	O 0.97	Cl 0.01	P 0.02		○		95
257	Mg 0.60	Ga 0.05	Li 0.35	O 0.97	Cl 0.02	P 0.01		○		95
258	Mg 0.33	Ga 0.60	Li 0.07	O 0.98	Cl 0.01	P 0.01		×		96
259	Mg 0.30	Ga 0.05	Li 0.65	O 0.97	Cl 0.01	P 0.02		×		95
260	Mg 0.35	Ga 0.33	Li 0.32	O 0.96	Cl 0.02	P 0.02		×		94
261	Mg 0.57	Ga 0.35	Li 0.08	O 0.43	Cl 0.56	P 0.01		×		96
262	Mg 0.59	Ga 0.33	Li 0.08	O 0.47	Cl 0.02	P 0.51		×		95
263	Mg 0.36	Ga 0.32	Li 0.32	O 0.52	Cl 0.07	P 0.41		×		95
264	Mg 0.61	Si 0.33	Li 0.06	O 0.97	F 0.01	N 0.02		○		96
265	Mg 0.55	Si 0.08	Li 0.37	O 0.97	F 0.01	N 0.02		○		95
266	Mg 0.29	Si 0.67	Li 0.04	O 0.98	F 0.01	N 0.01		×		94
267	Mg 0.29	Si 0.08	Li 0.63	O 0.96	F 0.02	N 0.02		×		95
268	Mg 0.33	Si 0.33	Li 0.34	O 0.97	F 0.01	N 0.02		×		95
269	Mg 0.59	Si 0.34	Li 0.07	O 0.47	F 0.52	N 0.01		×		96
270	Mg 0.60	Si 0.33	Li 0.07	O 0.42	F 0.02	N 0.56		×		95
271	Mg 0.33	Si 0.33	Li 0.34	O 0.55	F 0.02	N 0.43		×		94
272	Mg 0.61	Si 0.33	Li 0.06	O 0.98	F 0.01	P 0.01		○		96
273	Mg 0.56	Si 0.08	Li 0.36	O 0.96	F 0.02	P 0.02		○		95
274	Mg 0.30	Si 0.66	Li 0.04	O 0.98	F 0.01	P 0.01		×		96
275	Mg 0.29	Si 0.08	Li 0.63	O 0.97	F 0.01	P 0.02		×		95
276	Mg 0.34	Si 0.33	Li 0.33	O 0.97	F 0.02	P 0.01		×		96
277	Mg 0.60	Si 0.32	Li 0.08	O 0.45	F 0.54	P 0.01		×		94
278	Mg 0.58	Si 0.34	Li 0.08	O 0.43	F 0.02	P 0.55		×		96
279	Mg 0.34	Si 0.33	Li 0.33	O 0.54	F 0.01	P 0.45		×		95
280	Mg 0.59	Si 0.34	Li 0.07	O 0.98	Cl 0.01	N 0.01		○		96
281	Mg 0.56	Si 0.07	Li 0.37	O 0.98	Cl 0.01	N 0.01		○		95
282	Mg 0.30	Si 0.66	Li 0.04	O 0.97	Cl 0.01	N 0.02		×		96
283	Mg 0.28	Si 0.07	Li 0.65	O 0.96	Cl 0.02	N 0.02		×		94
284	Mg 0.35	Si 0.33	Li 0.32	O 0.98	Cl 0.01	N 0.01		×		94
285	Mg 0.58	Si 0.33	Li 0.09	O 0.43	Cl 0.55	N 0.02		×		94
286	Mg 0.61	Si 0.32	Li 0.07	O 0.43	Cl 0.01	N 0.56		×		95
287	Mg 0.33	Si 0.34	Li 0.33	O 0.54	Cl 0.02	N 0.44		×		95
288	Mg 0.61	Si 0.33	Li 0.06	O 0.97	Cl 0.01	P 0.02		○		95
289	Mg 0.58	Si 0.06	Li 0.36	O 0.97	Cl 0.01	P 0.02		○		96
290	Mg 0.30	Si 0.65	Li 0.05	O 0.98	Cl 0.01	P 0.01		×		94
291	Mg 0.29	Si 0.07	Li 0.64	O 0.98	Cl 0.01	P 0.01		×		96
292	Mg 0.33	Si 0.33	Li 0.34	O 0.96	Cl 0.02	P 0.02		×		95
293	Mg 0.57	Si 0.34	Li 0.09	O 0.45	Cl 0.54	P 0.01		×		96
294	Mg 0.61	Si 0.33	Li 0.06	O 0.41	Cl 0.02	P 0.57		×		94
295	Mg 0.32	Si 0.34	Li 0.34	O 0.54	Cl 0.01	P 0.45		×		95
296	Mg 0.63	Ge 0.32	Li 0.05	O 0.98	F 0.01	N 0.01		○		96
297	Mg 0.58	Ge 0.05	Li 0.37	O 0.96	F 0.02	N 0.02		○		95
298	Mg 0.28	Ge 0.66	Li 0.06	O 0.98	F 0.01	N 0.01		×		94
299	Mg 0.27	Ge 0.08	Li 0.65	O 0.97	F 0.01	N 0.02		×		95

表5(c)

試料番号		放電 開始	膜厚 減少
300	Mg 0.35 Ge 0.32 Li 0.33 O 0.98 F 0.01 N 0.01	x	95
301	Mg 0.59 Ge 0.33 Li 0.08 O 0.44 F 0.55 N 0.01	x	96
302	Mg 0.61 Ge 0.32 Li 0.07 O 0.42 F 0.02 N 0.56	x	94
303	Mg 0.34 Ge 0.33 Li 0.33 O 0.55 F 0.01 N 0.44	x	95
304	Mg 0.61 Ge 0.33 Li 0.06 O 0.87 F 0.01 P 0.02	○	96
305	Mg 0.58 Ge 0.06 Li 0.36 O 0.98 F 0.01 P 0.01	○	95
306	Mg 0.31 Ge 0.64 Li 0.05 O 0.98 F 0.01 P 0.01	x	96
307	Mg 0.29 Ge 0.07 Li 0.64 O 0.98 F 0.01 P 0.01	x	94
308	Mg 0.34 Ge 0.33 Li 0.33 O 0.98 F 0.01 P 0.01	x	95
309	Mg 0.57 Ge 0.34 Li 0.09 O 0.46 F 0.53 P 0.01	x	96
310	Mg 0.62 Ge 0.32 Li 0.06 O 0.47 F 0.01 P 0.52	x	94
311	Mg 0.32 Ge 0.34 Li 0.34 O 0.54 F 0.01 P 0.45	x	95
312	Mg 0.58 Ge 0.35 Li 0.07 O 0.97 Cl 0.01 N 0.02	○	95
313	Mg 0.59 Ge 0.06 Li 0.35 O 0.96 Cl 0.02 N 0.02	○	96
314	Mg 0.32 Ge 0.62 Li 0.06 O 0.96 Cl 0.02 N 0.02	x	94
315	Mg 0.29 Ge 0.06 Li 0.65 O 0.97 Cl 0.01 N 0.02	x	96
316	Mg 0.32 Ge 0.34 Li 0.34 O 0.97 Cl 0.01 N 0.02	x	95
317	Mg 0.58 Ge 0.34 Li 0.08 O 0.43 Cl 0.56 N 0.01	x	94
318	Mg 0.61 Ge 0.32 Li 0.07 O 0.43 Cl 0.02 N 0.55	x	96
319	Mg 0.34 Ge 0.33 Li 0.33 O 0.53 Cl 0.01 N 0.46	x	95
320	Mg 0.60 Ge 0.34 Li 0.06 O 0.98 Cl 0.01 P 0.01	○	96
321	Mg 0.61 Ge 0.05 Li 0.34 O 0.98 Cl 0.01 P 0.01	○	94
322	Mg 0.33 Ge 0.60 Li 0.07 O 0.97 Cl 0.01 P 0.02	x	95
323	Mg 0.30 Ge 0.05 Li 0.65 O 0.98 Cl 0.01 P 0.01	x	96
324	Mg 0.36 Ge 0.31 Li 0.33 O 0.98 Cl 0.01 P 0.01	x	95
325	Mg 0.61 Ge 0.32 Li 0.07 O 0.45 Cl 0.53 P 0.02	x	95
326	Mg 0.60 Ge 0.32 Li 0.08 O 0.41 Cl 0.01 P 0.58	x	95
327	Mg 0.35 Ge 0.33 Li 0.32 O 0.51 Cl 0.01 P 0.48	x	96
328	Mg 0.60 Sn 0.33 Li 0.07 O 0.97 F 0.01 N 0.02	○	95
329	Mg 0.61 Sn 0.06 Li 0.33 O 0.98 F 0.01 N 0.01	○	96
330	Mg 0.33 Sn 0.62 Li 0.05 O 0.98 F 0.01 N 0.01	x	94
331	Mg 0.30 Sn 0.06 Li 0.64 O 0.98 F 0.01 N 0.01	x	94
332	Mg 0.33 Sn 0.33 Li 0.34 O 0.97 F 0.01 N 0.02	x	94
333	Mg 0.61 Sn 0.31 Li 0.08 O 0.44 F 0.54 N 0.02	x	96
334	Mg 0.62 Sn 0.31 Li 0.07 O 0.39 F 0.02 N 0.59	x	96
335	Mg 0.37 Sn 0.32 Li 0.31 O 0.53 F 0.01 N 0.46	x	94
336	Mg 0.58 Sn 0.34 Li 0.08 O 0.97 F 0.02 P 0.01	○	94
337	Mg 0.61 Sn 0.05 Li 0.34 O 0.98 F 0.01 P 0.01	○	96
338	Mg 0.33 Sn 0.61 Li 0.06 O 0.98 F 0.01 P 0.01	x	95
339	Mg 0.34 Sn 0.05 Li 0.61 O 0.97 F 0.01 P 0.02	x	94
340	Mg 0.32 Sn 0.35 Li 0.33 O 0.98 F 0.01 P 0.01	x	94
341	Mg 0.63 Sn 0.31 Li 0.06 O 0.46 F 0.53 P 0.01	x	95
342	Mg 0.61 Sn 0.31 Li 0.08 O 0.41 F 0.02 P 0.57	x	96
343	Mg 0.35 Sn 0.33 Li 0.32 O 0.54 F 0.02 P 0.44	x	94
344	Mg 0.58 Sn 0.33 Li 0.09 O 0.97 Cl 0.01 N 0.02	○	96
345	Mg 0.61 Sn 0.06 Li 0.33 O 0.97 Cl 0.01 N 0.02	○	94
346	Mg 0.33 Sn 0.60 Li 0.07 O 0.97 Cl 0.01 N 0.02	x	96
347	Mg 0.30 Sn 0.06 Li 0.64 O 0.97 Cl 0.01 N 0.02	x	95
348	Mg 0.34 Sn 0.34 Li 0.32 O 0.96 Cl 0.02 N 0.02	x	94
349	Mg 0.61 Sn 0.32 Li 0.07 O 0.47 Cl 0.51 N 0.02	x	94

【0084】

40【表11】

表5(d)

試料番号		放電 開始	膜厚 減少
350	Mg 0.61 Sn 0.32 Li 0.07 O 0.45 Cl 0.01 N 0.54	x	95
351	Mg 0.33 Sn 0.34 Li 0.33 O 0.53 Cl 0.01 N 0.46	x	96
352	Mg 0.59 Sn 0.34 Li 0.07 O 0.97 Cl 0.02 P 0.01	○	94
353	Mg 0.62 Sn 0.06 Li 0.32 O 0.98 Cl 0.01 P 0.01	○	95
354	Mg 0.33 Sn 0.62 Li 0.05 O 0.98 Cl 0.01 P 0.01	x	96
355	Mg 0.31 Sn 0.07 Li 0.62 O 0.98 Cl 0.01 P 0.01	x	96
356	Mg 0.36 Sn 0.33 Li 0.31 O 0.98 Cl 0.01 P 0.01	x	96
357	Mg 0.61 Sn 0.33 Li 0.06 O 0.46 Cl 0.53 P 0.01	x	94
358	Mg 0.61 Sn 0.31 Li 0.08 O 0.45 Cl 0.02 P 0.53	x	95
359	Mg 0.37 Sn 0.32 Li 0.31 O 0.54 Cl 0.02 P 0.44	x	96

【0085】

* * 【表12】

表6

360	Mg 1.00 O 0.98 F 0.02	○	95
361	Mg 0.89 Al 0.11 O 1.00	○	96
362	Mg 0.91 Ga 0.09 O 1.00	○	94
363	Mg 0.88 Si 0.12 O 1.00	○	96
364	Mg 0.92 Ge 0.08 O 1.00	○	95
365	Mg 0.91 Sn 0.09 O 1.00	○	95
366	Mg 0.90 Al 0.10 O 0.99 F 0.01	○	94
367	Mg 0.91 Ga 0.09 O 0.99 F 0.01	○	96
368	Mg 0.89 Si 0.11 O 0.99 F 0.01	○	94
369	Mg 0.91 Ge 0.09 O 0.99 F 0.01	○	95
370	Mg 0.91 Sn 0.09 O 0.99 F 0.01	○	96
371	Mg 0.91 Al 0.05 Ga 0.04 O 1.00	○	96
372	Mg 0.91 Al 0.06 Si 0.03 O 1.00	○	95
373	Mg 0.94 Ga 0.02 Si 0.04 O 1.00	○	94
374	Mg 0.93 Si 0.04 Ge 0.03 O 1.00	○	96
375	Mg 0.92 Al 0.05 Ga 0.03 O 0.99 F 0.01	○	96
376	Mg 0.90 Al 0.06 Si 0.04 O 0.99 F 0.01	○	96
377	Mg 0.93 Ga 0.03 Si 0.04 O 0.99 F 0.01	○	94
378	Mg 0.92 Si 0.05 Ga 0.03 O 0.99 F 0.01	○	95

【0086】

* * 【表13】

表7

379	Mg 1.00 O 0.98 N 0.02	○	97
380	Mg 1.00 O 0.98 P 0.02	○	95
381	Mg 0.93 Li 0.07 O 1.00	○	96
382	Mg 0.94 Li 0.06 O 0.99 N 0.01	○	96
383	Mg 0.93 Li 0.07 O 0.99 P 0.01	○	94

【0087】

* * 【表14】

表8

384	MgAl 0.55 ON 0.45	○	95
385	MgG 0.52 ON 0.48	○	96
386	MgS 0.51 ON 0.49	○	94
387	MgG 0.56 ON 0.44	○	95
388	MgL 0.52 OF 0.48	○	96
389	MgA 0.53 O 0.47	○	95
390	MgAl Si 0.51 O 0.49	○	96
391	MgGa Si 0.52 O 0.48	○	96
392	MgSi Ge 0.51 O 0.49	○	94
393	MgAl Ga 0.51 ON 0.49	○	96
394	MgAl Si 0.53 ON 0.47	○	96
395	MgGa Si 0.54 ON 0.46	○	97
396	MgSi Ge 0.55 ON 0.45	○	95

【0088】表5、表6、表7、表8によれば従来の保護層であるMgOと比較して、本発明の実施例の範囲である材料の保護層では、膜厚減少率が約90%であり耐スパッタ性の向上が見られる。一方放電開始電圧についても従来のMgO保護層よりも同等もしくはそれ以下で

あり、良好である。
【0089】組成式、組成式(M_a-...-M_bD_b) (O₁-...-A₂Z₂) (Mは、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた少なくとも1種、DはLi、AlはF、Clから選ばれた少なくとも1種、ZはN、Pから選ばれた少なくとも1種)で表5、表6、表7、表8よりMが(Mは、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた少なくとも1種)0.02~0.12の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好であり、また0.29~0.35の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。表

5、表6、表7、表8以外の組成においても0.00~0.50の範囲では同様の結果が得られ、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。しかし、0.51以上では特性の向上は見られない。

【0090】また、表5、表6、表7、表8よりDが(DはLi)0.02~0.09の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好であり、また0.30~0.37の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。表5、表6、表7、表8以外の組成においても0.00~0.50の範囲では同様の結果が得られ、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。しかし、0.61以上では特性の向上は見られない。

【0091】また、表5、表6、表7、表8よりM(Mは、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた少なくとも1種)

40

50

とD (DはLi) をあわせた合計量が0.02~0.09の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好であり、また0.36~0.45の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。表5、表6、表7、表8以外の組成においても0.00~0.50の範囲では同様の結果が得られ、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。しかし、0.61以上では特性の向上は見られない。

【0092】また、表5、表6、表7、表8よりAが(AはF、Clから選ばれた少なくとも1種) 0.01~0.07の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。表5、表6、表7、表8以外の組成においても0.00~0.50の範囲では同様の結果が得られ、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。しかし、0.51以上では特性の向上は見られない。

【0093】また、表5、表6、表7、表8よりZが(ZはN、Pから選ばれた少なくとも1種) 0.01~0.02の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。表5、表6、表7、表8以外の組成においても0.00~0.50の範囲では同様の結果が得られ、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。しかし、0.51以上では特性の向上は見られない。

【0094】また、表5、表6、表7、表8よりM (Mは、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた少なくとも1種) とD (DはLi) とA (AはF、Clから選ばれた少なくとも1種) とZ (ZはN、Pから選ばれた少なくとも1種) をあわせた合計量が0.39~0.48の範囲であるときは放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。表5、表6、表7、表8以外の組成においても0.00~1.00の範囲では同様の結果が得られ、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好である。しかし、1.00以上では特性の向上は見られない。

【0095】よって組成式 $(M_{a-b}D_c)_d(A_{e-f}Z_g)_h$ (Mは、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた少なくとも1種、DはLi、AはF、Clから選ばれた少なくとも1種、ZはN、Pから選ばれた少なくとも1種) で、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq a+b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0 < a+b+c+d \leq 1$ 、なる範囲である場合、放電開始電圧および耐スパッタ性が特に良好であることがわかる。

【0096】本発明の実施例では上記の試料の作成には合金ターゲット、粉末ターゲット、を用いたスパッタリング法によっておこなったが、この手法に限らず、上記組成のターゲットを用いたスパッタリング法や、同様に上記組成の蒸着源を用いた電子ビーム蒸着法でも同様の効果が得られる。

【0097】(実施例6) 以下に示す実施例では保護層が元素M (Mは、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた元素) または元素A (AはF、Clから選ばれた元素) から選ばれ

た少なくとも1種の元素を含み、n型にドーピングされた場合についてである。各組成の抵抗値の温度特性から、抵抗値が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であり半導体的振る舞いを示すことより、用いた元素の荷数より判断して、n型にドーピングされた材料であるとした。本発明の実施例の範囲にある保護層材料について表6に示す。また、それらの放電開始電圧、膜厚減少率の変化量について示す。

【0098】表6によれば実施例5同様、従来の保護層組成であるMgOよりも、本発明の実施例の範囲である材料の保護層では、放電開始電圧が特に良好であることがわかる。一方、耐スパッタ性についても同様に従来のMgO保護層よりも良好である。

【0099】本発明の実施例では上記の試料の作成には合金ターゲット、粉末ターゲット、を用いたスパッタリング法によっておこなったが、この手法に限らず、上記組成のターゲットを用いたスパッタリング法や、同様に上記組成の蒸着源を用いた電子ビーム蒸着法でも同様の効果が得られる。

【0100】(実施例7) 以下に示す実施例では保護層が元素D (DはLi) またはZ (ZはN、Pから選ばれた元素) から選ばれた少なくとも1種の元素を含み、p型にドーピングされた場合についてである。各組成の抵抗値の温度特性から、抵抗値が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であり半導体的振る舞いを示すことより、用いた元素の荷数より判断して、p型にドーピングされた材料であるとした。本発明の実施例の範囲にある保護層材料について表7に示す。また、それらの放電開始電圧、膜厚減少率の変化量について示す。

【0101】表7によれば実施例5、実施例6同様、従来の保護層組成であるMgOよりも、本発明の実施例の範囲である材料の保護層では、放電開始電圧が特に良好であることがわかる。一方、耐スパッタ性についても同様に従来のMgO保護層よりも良好である。

【0102】本発明の実施例では上記の試料の作成には合金ターゲット、粉末ターゲット、を用いたスパッタリング法によっておこなったが、この手法に限らず、上記組成のターゲットを用いたスパッタリング法や、同様に上記組成の蒸着源を用いた電子ビーム蒸着法でも同様の効果が得られる。

【0103】(実施例8) 以下に示す実施例では保護層が元素M (Mは、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた元素) または元素A (AはF、Clから選ばれた元素) から選ばれた少なくとも1種の元素と、元素D (DはLi) またはZ (ZはN、Pから選ばれた元素) から選ばれた少なくとも1種の元素を同時に含み、また、組成式 $(M_{a-b}D_c)_d(A_{e-f}Z_g)_h$ (Mは、Al、Ga、Si、Ge、Snから選ばれた少なくとも1種、DはLi、AはF、Clから選ばれた少なくとも1種、ZはN、Pから選ばれた少なくとも1種) で表され、 $0.3 < \delta < 0.5$ の範囲である場合に

ついてである。

【0104】表8によれば実施例5、実施例6、実施例7同様、従来の保護層組成であるMgOよりも、本発明の実施例の範囲である材料の保護層では、放電開始電圧が特に良好であることがわかる。一方、耐スパッタ性についても同様に従来のMgO保護層よりも良好である。

【0105】本発明の実施例では上記の試料の作成には合金ターゲット、粉末ターゲット、を用いたスパッタリング法によっておこなったが、この手法に限らず、上記組成のターゲットを用いたスパッタリング法や、同様に上記組成の蒸着源を用いた電子ビーム蒸着法でも同様の効果が得られる。

【0106】（作用効果）上記のように、保護層14において、AlNを主成分とする材料を使用することによって、放電開始電圧が低下し、耐スパッタ性が良好になることができる。これは、AlNはMgOと比較して、電子親和力、バンドギャップなどが小さく、非常に電子放出能力に優れていることが要因であると考えられる。またさらにこのAlNに、Al、N以外の元素がある一定量混入することによってさらに電子放出特性向上させることができる。また同様に、MgOを主成分とする材料を使用することによって、放電開始電圧が低下し、耐スパッタ性が良好になることができる。これは、MgOに、Mg、O以外の元素がある一定量混入することによって、電子親和力、バンドギャップなどが小さく、MgOと比較して、電子放出能力に優れていることが要因であると考えられる。よってさらに電子放出特性向上させることができる。

【0107】また、これら保護層はAlNを母構造とし、Alの原子位置の少なくとも1部がSi、Ge、Sn、Pb、Be、Mg、Caから選ばれた少なくとも1種の元素で置換されされていることが望ましく、また元素Nの少なくとも1部が、OまたはSから選ばれた少なくとも1種の元素で置換されていることが望ましい。

【0108】また、MgOを母構造とし、Mgの原子位置の少なくとも1部がAl、Ga、Liから選ばれた少なくとも1種の元素で置換されていることが望ましく、また、元素Oの少なくとも1部が、F、Cl、N、Pから選ばれた少なくとも1種の元素で置換されていることが望ましい。

【0109】ここでいう置換とは、膜構造をXRDを元に解析を行った結果、母構造と結晶構造が一致していることをいう。置換することにより、結晶構造が崩れず組成を変化させても、特性は安定する。

【0110】また、これら保護層の膜構造としては、AlNXまたは $(Al_{1-x}M_x)_y(N_{1-z}A_z)_\delta$ または $(Al_{1-x}M_x)_y(N_{1-z}A_z)_\delta$ のδについてはその結晶配向面が、少なくとも(002)面に優先配向している方が、電子放出特性および耐スパッタ性が良好であった。また、MgOXまたは $(Mg_{1-x}M_x)_y(O_{1-z}A_z)_\delta$ または $(Mg_{1-x}M_x)_y(O_{1-z}A_z)_\delta$ の結晶

配向面が(111)あるいは(200)あるいは(220)いずれかの面に優先配向している方が、電子放出特性および耐スパッタ性が良好であった。また、これらの現象の要因については未だ明確に解明されていない。

【0111】また、これら保護層は、形成される基板面に垂直方向に組成変調構造を持つことにより、さらに良好な電子放出特性および耐スパッタ性を示す。なぜならば、用いる基板と相性の良い組成や、電子放出特性に最も優れている組成、耐スパッタ性にもっとも優れている組成等、性質の違う膜があることで最も良好な特性を得ることができる。

【0112】さらにこれら保護層の膜構造の形状としては、柱状構造であることが望ましい。これは放電空間30に向けて電子が放出される表面積を大きくとることができ、その結果、アドレス放電や維持放電のためのトリガー電子が放出され易くなるためと考えられる。またこの柱状構造部の形状としては結晶の幅が0.005~3μmであり、この柱状部は膜面に対して傾きをαとした場合に

30 $30 < \alpha < 90$

であることが望ましい。また、0.1%~2%程度の格子ひずみを持つことが望ましい。この現象の要因については未だ明確に解明されていないが、この範囲の形状の保護層膜であった場合、さらに良好な電子放出特性を示した。

【0113】膜厚が0.05~1000nmであることが望ましい。なぜなら、例えば0.05nmより小さい場合では放電によるスパッタ効果によって保護層膜が削れ製品としての寿命が短くなり、逆に1000nm以上においては保護層膜の透過率が低下し、画像表示の輝度低下につながるからである。

【0114】以上の保護層膜の作製方法としては本発明の実施例にも述べたように、金属ターゲット、粉末ターゲット、蒸着源を用いたスパッタリング法、電子ビーム蒸着方法などで得られる。あるいはそれぞれの組成比で作られたターゲット蒸着源を用いても同様の効果は得られる。

【0115】また、上記保護層膜をAlNXまたは $(Al_{1-x}M_x)_y(N_{1-z}A_z)_\delta$ または $(Mg_{1-x}M_x)_y(O_{1-z}A_z)_\delta$ とした際、前記元素N、A、O、Zが、スパッタリング中に気体として供給されることが望ましい。このことにより製品量産時の形成速度が向上する付随効果が得られる。

【0116】（PDPの製造方法）次に、PDPの製造方法について説明する。

【0117】PDPの組立；

前面パネルPA1の作製：まず、前面ガラス基板11上に走査電極12a、維持電極12bが交互に配列するように形成する。

【0118】走査電極12a、維持電極12bは、金属

電極であって、白金を電子ビーム蒸着法によって成膜した後、リフトオフ法によってパターンニングすることによって形成される。なお、ITOなどの透明電極と金属電極の対により各走査電極12a及び維持電極12bとを形成しても構わない。

【0119】次に、前記走査電極12a及び維持電極12bを覆うように、誘電体ガラス層をスクリーン印刷法などの公知の印刷法によって印刷後焼成することによって形成する。

【0120】次に、誘電体ガラス層13表面にMgO膜を形成する。具体的には、誘電体ガラス層13の表面にMgO薄膜を電子ビーム蒸着法によって析出させることにより形成する。

【0121】背面パネルPA2の作製：背面パネルPA2は、背面ガラス基板16上にアドレス電極17を形成し、その上を電極保護層18で覆い、この電極保護層18の表面に隔壁19を形成し、その後、蛍光体層20を形成することによって作製する。

【0122】アドレス電極17は、背面ガラス基板16上に前記走査電極12a、維持電極12bと同様の方法にて作製する。

【0123】電極保護層18は、アドレス電極17の上にスクリーン印刷法などの印刷法を用いて印刷後、焼成することによって形成されたもので、前記誘電体ガラス層13と同じようなガラスの組成物に、酸化チタン(TiO₂)粒子を含有させた薄膜である。

【0124】隔壁19は、スクリーン印刷法、リフトオフ法、或いはサンドブラスト法等の方法で隔壁形成原料を塗布した後、これを焼成し、その後隔壁頂部に加工処理を施すことによって形成されたものである。

【0125】蛍光体層20は、スクリーン印刷法、ノズル噴霧法などの方法によって形成されたものである。

【0126】パネル張り合わせ：次に、前面パネルPA1と背面パネルPA2とを走査電極12a、維持電極12bとアドレス電極17とが直交する状態に位置合わせして両パネルを張り合わせる。その後、隔壁19に仕切られた放電空間30内に放電ガス(例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガス)を所定の圧力で封入する。

【0127】

【発明の効果】以上説明したように、本発明はストライプ状に配された第1の電極と第2の電極との電極対が複

数対並設され、更に当該複数対の電極対が誘電体層で被覆されてなる第1の基板と、第3の電極がストライプ状に配された第2の基板とが、隔壁を介在させて対向された状態に配置してなるプラズマディスプレイパネルであって、前記誘電体層がAlN_xで表され、前記XがSi、Ge、Sn、Pb、Be、Mg、Ca、O、Sから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする。また、前記誘電体層がMgO_xで表され、前記XがAl、Ga、Li、F、Cl、N、Pから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする。これにより、誘電体層の表面層において、電子放出能力が高く、かつ耐スパッタ性に優れ、不純物ガスによる影響の少ない保護層を得ることができる。この結果、電圧印加に対する放電の発生の応答性を改善して、良好な画像を表示することを可能とし、製品寿命を長期化できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のプラズマディスプレイパネルを示す部分斜視図

【図2】プラズマディスプレイパネルと駆動回路との従来及び本発明に共通な接続状態を示すブロック図

【図3】従来及び本発明に共通なプラズマディスプレイパネルの駆動波形を示すタイムチャート

【符号の説明】

PA1 前面パネル

PA2 背面パネル

1 交流面放電型プラズマディスプレイパネル(PDP)

11 前面ガラス基板

11a 表面

12a 走査電極

12b 維持電極

12c 放電ギャップ

13 誘電体ガラス層

14 保護層

16 背面ガラス基板

17 アドレス電極

18 電極保護層

19 隔壁

20 蛍光体層

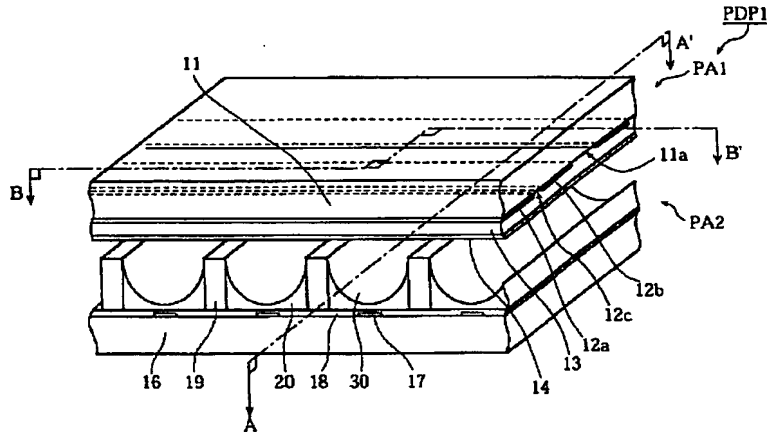
30 放電空間

40 220 アドレス駆動部

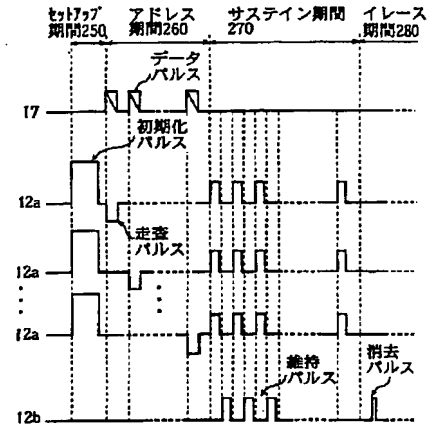
230 走査電極駆動部

240 維持電極駆動部

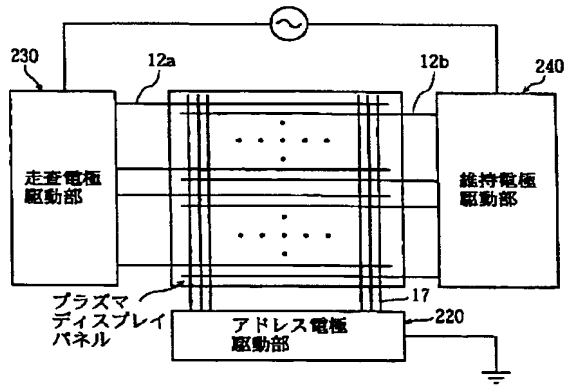
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 足立 秀明
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 出口 正洋
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 長谷川 和之
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小寺 宏一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 東野 秀隆
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 上野山 雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5C015 HH02
5C040 FA01 GB03 GB14 GC02 GC18
GD07
5C058 AA11 AB01 BA26 BA35